

PCT/JP00/09007

09/913430 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

19.12.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1999年12月21日

出 願 番 号  
Application Number:

平成11年特許願第362948号

REC'D 12 FEB 2001

PCT

出 願 人  
Applicant (s):

松下電器産業株式会社

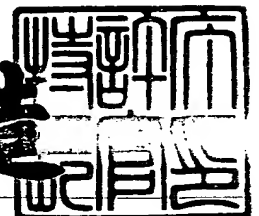
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 1月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3114899

【書類名】 特許願

【整理番号】 R3487

【提出日】 平成11年12月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G11B 7/00

G11B 7/24

B41M 5/26

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 宇野 真由美

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 山田 昇

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095555

【弁理士】

【氏名又は名称】 池内 寛幸

【電話番号】 06-6361-9334

【選任した代理人】

【識別番号】 100076576

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐藤 公博

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012162

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9003743

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光学情報記録媒体及びその記録再生方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に、レーザー光の照射により結晶状態とアモルファス状態との間を可逆的に変化する材料を主成分とする記録層を含む多層膜である情報層が少なくとも 1 層形成され、前記記録層の少なくとも 1 層において前記材料のエネルギーギャップがアモルファス状態において  $0.9\text{ eV}$  以上  $2.0\text{ eV}$  以下であり、 $300\text{ nm}$  以上  $450\text{ nm}$  以下の範囲に波長を有するレーザー光を照射したときに、前記材料を主成分とする記録層を含む前記情報層における透過率が  $30\%$  以上であることを特徴とする光学情報記録媒体。

【請求項 2】 同一方向から入射するレーザー光により結晶状態とアモルファス状態との間を可逆的に変化する記録層を含む情報層が少なくとも 2 層形成されている請求項 1 に記載の光学情報記録媒体。

【請求項 3】 情報層が 2 層形成され、少なくともレーザー光の入射側に近い情報層において、この情報層における記録層の主成分である材料のエネルギーギャップがアモルファス状態において  $0.9\text{ eV}$  以上  $2.0\text{ eV}$  以下であり、波長  $300\text{ nm}$  以上  $450\text{ nm}$  以下のレーザー光を照射したときに、前記情報層における透過率が  $30\%$  以上である請求項 2 に記載の光学情報記録媒体。

【請求項 4】 記録層が結晶状態であるときのレーザー光の反射率  $R_c$  が、前記記録層がアモルファス状態であるときのレーザー光の反射率  $R_a$  よりも大きい請求項 1 に記載の光学情報記録媒体。

【請求項 5】 記録層が結晶状態であるときのレーザー光の前記記録層における光吸収率  $A_c$  が、前記記録層がアモルファス状態であるときの前記記録層における光吸収率  $A_a$  よりも大きい請求項 1 に記載の光学情報記録媒体。

【請求項 6】  $350\text{ nm}$  以上  $450\text{ nm}$  以下の波長域全域において、記録層について、結晶状態の屈折率を  $n_c$ 、アモルファス状態の屈折率を  $n_a$ 、アモルファス状態の消衰係数を  $k_a$  とすると、 $n_a > 2.5$ 、 $n_c > 2.5$ 、 $k_a < 2.0$  の関係が成立する請求項 1 に記載の光学情報記録媒体。

【請求項 7】 記録層が  $\text{Se}$  を含み、前記記録層における  $\text{Se}$  含有量が  $20\text{ 原}$

子%以上60原子%以下である請求項1に記載の光学情報記録媒体。

【請求項8】 記録層がTeとX(XはIn、Al、Ga、ZnおよびMnから選ばれる少なくとも1つの元素)とを含み、前記記録層におけるTe含有量が20原子%以上60原子%以下であり、前記Xの含有量が20原子%以上50原子%以下である請求項1に記載の光学情報記録媒体。

【請求項9】 記録層が、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Sb、Bi、Sc、Ti、Nb、Cr、Mo、Co、Cu、Ag、Au、Pd、NおよびOから選ばれる少なくとも1つの元素をさらに含む請求項7または8に記載の光学情報記録媒体。

【請求項10】 情報層が、記録層の少なくとも一方の側に接して結晶化促進層を有する請求項1に記載の光学情報記録媒体。

【請求項11】 結晶化促進層がNを含む請求項10に記載の光学情報記録媒体。

【請求項12】 記録層の厚さが1nm以上25nm以下である請求項1に記載の光学情報記録媒体。

【請求項13】 基板上に、レーザー光の照射により結晶状態とアモルファス状態との間を可逆的に変化しうる材料を主成分とする記録層を含む多層膜である情報層が少なくとも1層形成され、前記記録層の少なくとも1層において前記材料のエネルギーギャップがアモルファス状態において0.9eV以上2.0eV以下であり、300nm以上450nm以下の範囲に波長を有するレーザー光を照射したときに、前記材料を主成分とする記録層を含む前記情報層における透過率が30%以上である光学情報記録媒体を用いて情報の記録、再生または消去を行う方法であって、

光学系により微小スポットに絞り込んだレーザー光の照射により前記記録層の局所的な一部分が結晶状態からアモルファス状態へと可逆的に変化しうるアモルファス状態生成パワーレベルをP1、前記レーザー光の照射によりアモルファス状態から結晶状態へと可逆的に変化しうる結晶状態生成パワーレベルをP2、前記P1及び前記P2のいずれのパワーレベルよりも低く、前記レーザー光の照射により前記記録層の光学的状態が影響を受けず、かつ情報の再生のために必要な

反射率が得られるパワーレベルを再生パワーレベル  $P_3$  としたとき、

前記レーザー光の波長を  $300\text{ nm}$  以上  $450\text{ nm}$  以下の範囲内として、

パワーレベルを  $P_1$  と  $P_2$  との間で変調させた前記レーザー光により情報の記録及び消去を行い、パワーレベル  $P_3$  の前記レーザー光により情報の再生を行うことを特徴とする光学情報記録媒体の記録再生方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、レーザー光線の照射等の光学的な手段を用い、高密度、高速度での情報の記録再生及び書き換えが可能な光学記録情報媒体とその記録再生方法に関するものである。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

大容量、高速度での情報の記録及び書き換えが可能な媒体として、光磁気記録媒体や相変化形記録媒体等の光学情報記録媒体が知られている。これらの光学情報記録媒体は、記録材料にレーザー光を局所的に照射することにより生じる記録材料の光学特性の相違を情報の記録に利用したものである。例えば光磁気記録媒体では、磁化状態の違いにより生じる反射光偏光面の回転角の違いを情報の記録に利用している。相変化形記録媒体は、特定波長の光に対する反射光量が結晶状態と非晶質状態とで異なることを情報の記録に利用している。相変化型記録媒体は、レーザーの出力パワーを変調させることにより記録の消去と上書きの記録を同時に行うことができるため、高速での情報信号の書き換えが容易である。

##### 【0003】

これらの光学情報記録媒体は、必要に応じてランダムアクセスが可能であり、かつ可搬性にも優れるという大きな利点を有しているため、高度情報化社会においてますますその重要性が高まっている。例えばコンピュータを通じた個人データや映像情報等の記録、保存や、医療の分野、学術分野、或いは可搬なデジタルビデオレコーダーの記録媒体、家庭用ビデオテープレコーダーの置き換え等、様々な分野で利用、或いは利用する試みがなされている。例えば相変化形の記録材

料を用いた製品例として、ランダムアクセス可能なDVD-RAM等が挙げられる。これは直径120mmのディスク状の媒体に片面2.6GB（貼り合わせタイプで5.2GB）の容量を記録することができるものである。現在、これらの光学情報記録媒体について、アプリケーションの高性能化や画像情報の高性能化に伴い、さらに大容量化（高密度化）、高速化を達成することが求められている。

#### 【0004】

さらなる高密度化を達成する手段として、レーザーの短波長化、或いは照射レーザービームの高NA化が従来より提案されている。これらはいずれもレーザービームの最小スポット径を小さくすることを可能にするため、レーザー走査の方向と平行方向の記録の高密度化を可能にする。

#### 【0005】

また高密度化を達成する別の試みとして、2組以上の情報層を透明な分離層を介して設けた構成を有する媒体を用い、片側のみからのレーザー入射によって全ての情報層にアクセスを可能にする、いわゆる多層記録媒体の技術が提案されている。この技術を用いれば、レーザー光の入射方向における記録密度を増大させることができ、3次元的に考慮した場合の媒体全体としての容量を増大させることが可能になる。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従来、典型的なレーザー光の発光波長は赤色域（例えば650nm～860nmの間のある一定の値）の波長で得られており、この波長域のレーザーは安価でかつ容易に入手することが可能であった。そこで、このレーザーを用いた光学情報記録媒体を実現するために、赤色波長域に適度な光吸収をもち、かつ光学特性の変化が大きい記録材料が従来より開発されてきた。

#### 【0007】

しかしながら昨今では、さらなる高密度記録を可能にする青色波長域（例えば波長300nm～450nm）のレーザーの開発が進み、技術的にも商品化レベルに近づいてきている。このため、青色波長域で優れた光学特性を持つ記録材料

が求められるが、従来の赤色波長域で最適化された記録材料が、必ずしも青色波長域においても優れた特性が得られるとは限らないことがわかってきた。

【0008】

特に、片面からの記録再生が可能な多層記録媒体を構成する媒体のうちレーザー入射側に近い側の光透過形情報層を構成する場合、赤色波長域で光吸収特性を最適化された記録材料を記録層として用いると、青色波長域ではレーザー光の光吸収が大きくなってしまい、情報層の透過率を向上させることが困難となる。逆に情報層の透過率を向上させようとする、その情報層において光学特性差を大きくとることが困難となってしまう。

【0009】

本発明は、上記課題を解決し、青色波長域において最適な光吸収特性を有する情報層を備えた光学情報記録媒体を提供することを目的とする。また、特に、青色波長域においても高い光透過率を有し、かつ高コントラストが得られる光透過形の情報層を備えた光学情報記録媒体を提供することを目的とする。さらに、本発明は、上記光学情報記録媒体の記録再生方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明では、基板上に、レーザー光の照射により結晶状態とアモルファス状態との間を可逆的に変化する材料を主成分とする記録層を含む多層膜である情報層が少なくとも1層形成された光学情報記録媒体において、記録層の少なくとも1層において上記材料のエネルギーギャップをアモルファス状態において0.9 eV以上2.0 eV以下の範囲とする。これにより、従来よりも短波長域のレーザー光を用いた場合にも最適な光吸収特性が得られ、短波長域で優れた記録特性を有する光学情報記録媒体が実現できる。なお、本明細書では、主成分とは50原子%以上の含有率をいう。

【0011】

この光学情報記録媒体は、特に300 nm以上450 nm以下の範囲に波長を有するレーザー光による情報の記録再生に適している。

【0012】



また、本発明の光学情報記録媒体では、上記範囲に波長を有するレーザー光を照射したときに、上記材料を主成分とする記録層を含む情報層における透過率が30%以上、好ましくは50%以上とする。これにより、例えば、2層の情報層を備えていても、同一方向（通常、上記基板側）からのレーザー光の入射のみにより、入射側から見て遠い情報層についても、情報の記録再生が可能となる。なお、ここでは、レーザー光の透過率は、より詳しくは、当該情報層に情報の記録が行われた状態での透過率により定めるものとする。

#### 【0013】

すなわち、本発明の光学情報記録媒体は、同一方向から入射するレーザー光により結晶状態とアモルファス状態との間を可逆的に変化する記録層を含む情報層が少なくとも2層形成されていることが好ましい。このように、いわゆる多層記録媒体（複数の情報層を備えた構成）とすれば、効率的に媒体の記録容量を増大させることが可能となる。

#### 【0014】

本発明によれば、従来提案されてきた赤色波長域対応の記録材料を用いた場合に比べて、短波長域でも媒体の光吸収を最適にとることが容易に可能となるため、媒体の光透過率を大きくとり、かつコントラストを大きくできる。従って、情報層の光透過率を上記のように大きくして、高性能の多層記録媒体とすることができ。

#### 【0015】

多層記録媒体とする場合には、具体的には、情報層が2層形成され、少なくともレーザー光の入射側に近い情報層において、この情報層における記録層の主成分である材料のエネルギーギャップがアモルファス状態において0.9 eV以上2.0 eV以下であることが好ましい。また、波長300 nm以上450 nm以下のレーザー光を照射したときに、上記情報層における透過率が30%以上であることが好ましい。

#### 【0016】

上記光学情報記録媒体では、記録層が結晶状態であるときのレーザー光の反射率 $R_c$ が、前記記録層がアモルファス状態であるときのレーザー光の反射率 $R_a$

よりも大きいこと ( $R_c > R_a$ ) が好ましい。この好ましい例によれば、大きい光吸収率を保ったまま、透過率をより大きくとることができる。

#### 【0017】

また、上記光学情報記録媒体では、記録層が結晶状態であるときのレーザー光の前記記録層における光吸収率  $A_c$  が、前記記録層がアモルファス状態であるときの前記記録層における光吸収率  $A_a$  よりも大きいこと ( $A_c > A_a$ ) が好ましい。これにより、上書き記録を行った場合でも記録マークが歪みにくくなり、優れた記録特性を得ることができる。

#### 【0018】

また、上記光学情報記録媒体では、350nm以上450nm以下の波長域において、記録層について、結晶状態の屈折率を  $n_c$ 、アモルファス状態の屈折率を  $n_a$ 、アモルファス状態の消衰係数を  $k_a$  とすると、 $n_a > 2.5$ 、 $n_c > 2.5$ 、 $k_a < 2.0$  の関係が成立することが好ましい。これにより、透過率が高く、かつ光学特性差の大きい媒体を実現することがより容易となる。

#### 【0019】

特に、 $k_c$  (結晶状態の消衰係数) 及び  $k_a$  は、 $k_c$  と  $k_a$  との差の絶対値 ( $|k_c - k_a|$ ) が 0.5 以上を満たすことが好ましい。これにより、より大きい光学特性差を得ることが容易となる。さらに、 $n_a$  及び  $n_c$  は、 $n_a - n_c \leq 1.0$  を満たすことが好ましい。この好ましい例によれば、 $A_c > A_a$  の関係がより容易に成立し、上書き記録を行った場合でも記録マークが歪みにくく、優れた記録特性を得やすくなる。

#### 【0020】

記録層は、Te 及び Se の少なくとも一方を含む相変化材料からなることが好ましい。これにより、結晶状態とアモルファス状態との光学的特性差を大きくとることが容易に可能となる。

#### 【0021】

記録層が Se を含む場合、記録層における Se 含有量は、20原子 (at) % 以上 60 at % 以下、特に 50 at % 以下が好ましい。この好ましい例によれば、エネルギーギャップを容易に 0.9 eV から 2.0 eV の最適な範囲にとること

とができ、かつアモルファスの安定性が高く結晶化速度の速い記録材料を構成することが容易に可能となる。

#### 【0022】

記録層がTeを含む場合には、記録層が同時にX（XはIn、Al、Ga、Zn及びMnから選ばれる少なくとも1つの元素）を含むことが好ましい。これによりエネルギーギャップを容易に0.9 eV～2.0 eVの範囲とすることができ、また、記録層におけるTe含有率は20 at %以上60 at %以下が好ましい。記録層におけるXの含有率は20 at %以上50 at %以下が好ましい。上記範囲の含有率とすれば、アモルファスの安定性が十分高く、かつ結晶化速度が速い記録材料を構成できる。

#### 【0023】

記録層がTe及びSeの少なくとも一方を含む場合には、記録層が、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Sb、Bi、Sc、Ti、Nb、Cr、Mo、Co、Cu、Ag、Au、Pd、NおよびOから選ばれる少なくとも1つの元素をさらに含むことが好ましい。これらの材料がさらに添加された記録層は、アモルファスの安定性や結晶化速度、或いは繰り返し記録特性が向上する。

#### 【0024】

上記光学情報記録媒体は、情報層が、記録層の少なくとも一方の側に接して結晶化促進層を有することが好ましい。また、結晶化促進層はNを含むことが特に好ましい。結晶化促進層により、記録層材料の結晶化に要する時間を短縮することが可能となり、より高速での記録が可能となる。

#### 【0025】

上記光学情報記録媒体では、記録層の厚さが1 nm以上25 nm以下が好ましい。これにより、優れた記録特性と、高透過率及び良好な隣接消去特性とを兼ね備えた情報層とすることができる。

#### 【0026】

また、本発明は、以上で述べた光学情報記録媒体を用いて、情報の記録、再生、消去を行う方法を提供する。この方法は、光学系により微小スポットに絞り込んだレーザー光の照射により記録層の局所的な一部分が結晶状態からアモルファ

ス状態へと可逆的に変化しうるアモルファス状態生成パワーレベルをP 1、上記レーザー光の照射によりアモルファス状態から結晶状態へと可逆的に変化しうる結晶状態生成パワーレベルをP 2、P 1及びP 2のいずれのパワーレベルよりも低く、上記レーザー光の照射により記録層の光学的状態が影響を受けず、かつ情報の再生のために必要な反射率が得られるパワーレベルを再生パワーレベルP 3としたとき、上記レーザー光の波長を300nm以上450nm以下の範囲内として、パワーレベルをP 1とP 2との間で変調させたレーザー光により情報の記録及び消去を行い、パワーレベルP 3のレーザー光により情報の再生を行うことを特徴とする。これにより、情報を高密度で光学情報記録媒体に記録し、再生することができる。

## 【0027】

## 【発明の実施の形態】

本発明の好ましい実施形態を図面を参照しながら以下に説明する。

光学情報記録媒体の層構成の一例を図1に示す。この構成例では、基板1上に、第1の保護層2、第1の界面層（結晶化促進層）3、記録層4、第2の界面層（結晶化促進層）5、第2の保護層6及び反射層7がこの順に積層されている。

## 【0028】

但し、本発明の光学的情報記録媒体では、基板1上に記録層4を含む多層膜が情報層として形成されていればよく、図1の構成に限定されるものではない。例えば、図1において、保護層6と反射層7の間に別の層を設ける構成、反射層7が2層の反射層からなる構成、基板1と保護層2との間に別の層を有する構成、保護層2をすべて界面層3で置き換えた構成、保護層6をすべて界面層5で置き換えた構成、界面層3及び／または界面層5を設けない構成、反射層6のレーザー入射側と反対側にさらに別の層を設ける構成等、種々の構成に適用することが可能である。

## 【0029】

基板1は、ポリカーボネート、PMMA等の樹脂、またはガラス等が用いられ、レーザー光線を導くための案内溝が施されていることが好ましい。なお、信号の記録再生に用いるレーザー光の波長において、基板1での光吸収がほとんど生

じない材料を用いることが好ましい。

#### 【0030】

保護層 2、6 は、記録材料の保護と、記録層での効果的な光吸収を可能にするといった光学特性の調整とを主な目的として設けられる。保護層 2、6 の材料としては、 $ZnS$  等の硫化物、 $ZnSe$  等のセレン化物、 $Si-O$ 、 $Al-O$ 、 $Ti-O$ 、 $Ta-O$ 、 $Zr-O$  等の酸化物、 $Ge-N$ 、 $Cr-N$ 、 $Si-N$ 、 $Al-N$ 、 $Nb-N$ 、 $Mo-N$ 、 $Ti-N$ 、 $Zr-N$ 、 $Ta-N$  等の窒化物、 $Ge-O-N$ 、 $Cr-O-N$ 、 $Si-O-N$ 、 $Al-O-N$ 、 $Nb-O-N$ 、 $Mo-O-N$ 、 $Ti-O-N$ 、 $Zr-O-N$ 、 $Ta-O-N$  等の窒酸化物、 $Ge-C$ 、 $Cr-C$ 、 $Si-C$ 、 $Al-C$ 、 $Ti-C$ 、 $Zr-C$ 、 $Ta-C$  等の炭化物、 $Si-F$ 、 $Al-F$ 、 $Ca-F$  等の弗化物、その他誘電体、或いはこれらの適当な組み合わせ（例えば  $ZnS-SiO_2$ ）等、上記目的が達成可能な材料を用いる。

#### 【0031】

界面層 3、5 は記録層 4 の酸化、腐食、変形等の防止といった記録層保護の役割を担うとともに、記録層 4 と保護層 2、6 とを構成する原子の原子拡散を防止することによる繰り返し記録特性向上、及び記録層 4 の結晶化を促進することによる消去特性の向上といった、記録層 4 に接して設けられるがゆえの重要な役割を担っている。界面層 3、5 を設ける位置は、記録層 4 のいずれか一方の界面のみでもよいが、上記効果を十分に発揮するためには、記録層 4 の両側に設けることがより好ましい。特に、記録層 4 の膜厚が比較的薄い場合、記録層が結晶化しにくい条件となるが、界面層 3、5 を両側に設けることにより、記録層の結晶化が促進されて高い消去性能を得ることが可能となる。

#### 【0032】

なお、界面層 3、5 中に含有される成分が情報の繰り返し記録に伴い記録層 4 に拡散する場合もありうる。この観点から、記録層 4 の光学変化を妨げにくい材料を界面層 3、5 の構成材料として用いることが好ましい。界面層 3、5 を構成する材料は、保護層 2、6 の材料として例示した材料であってもよいが、 $Ge-N$ 、 $Cr-N$ 、 $Si-N$ 、 $Al-N$ 、 $Nb-N$ 、 $Mo-N$ 、 $Ti-N$ 、 $Zr-N$ 、 $Ta-N$  等の窒化物、或いは  $Ge-O-N$ 、 $Cr-O-N$ 、 $Si-O-N$ 、 $Al-O-N$ 、 $Nb$

-O-N、Mo-O-N、Ti-O-N、Zr-O-N、Ta-O-N等の窒酸化物、或いはSi-O、Al-O、Ti-O、Ta-O、Zr-O等の酸化物、或いはGe-C、Cr-C、Si-C、Al-C、Ti-C、Zr-C、Ta-C等の炭化物、或いはSi-F、Al-F、Ca-F等の弗化物、その他の誘電体材料、或いはこれら材料の適当な混合物を主成分として用いることができる。

## 【0033】

特に界面層として、窒化物または窒酸化物を主成分として用いた場合には緻密な膜を形成できる場合が多く、上記効果が顕著に得られるため特に好ましい。なお、界面層には、場合によっては硫化物、或いはセレン化物を混合してもよいが、この場合には、硫黄が記録層4へ拡散しにくいように界面層3、5の組成、作製条件を選択する必要がある。

## 【0034】

界面層3、5の膜厚は1nm以上であることが好ましい。これは膜厚が1nm未満の場合、保護層2、6と記録層4との原子拡散の防止効果が低下するためである。

## 【0035】

反射層7はAu、Ag、Cu、Al、Ni、Cr、Ti等の金属、或いはこれらから適宜選択された金属の合金により形成することが好ましい。反射層7は、放熱効果や記録層4での効果的な光吸収等の光学的効果を得るために設ける。但し、十分な放熱が可能な層構成の場合等には反射層7を必須ではない。反射層7を設ける場合、その膜厚は1nm以上であることが好ましい。反射層7が1nm未満の場合、膜が均一な層状となることが困難になり、熱的、光学的な効果が低下するためである。

## 【0036】

次に、記録層4について説明する。記録層4は、レーザー光線等のエネルギービームの照射により結晶状態とアモルファス状態との間を可逆的に変化する半導体または半金属を主成分とする。半導体または半金属は、記録層4がアモルファス状態である場合には、そのエネルギーギャップ（光学ギャップエネルギー） $E_g$ が0.9eV以上2.0eV以下である。

## 【0037】

以下、光学ギャップエネルギーを求める方法について述べる。アモルファス半導体の基礎吸収端付近での吸収スペクトルは、Taucプロットとして知られる以下の式(1)により近似的に記述することができる(例えば培風館「アモルファス半導体」P.38(3.8)式)

## 【0038】

$$\alpha(E) \cdot E \propto (E - E_0)^2 \quad (1)$$

但し、 $\alpha(E)$ は吸収係数、 $E$ は光のエネルギーであり、 $E_0$ を光学ギャップエネルギーと定義する。

## 【0039】

ここで、 $\alpha(E) \propto k a(E) \cdot E$  (但し  $k a(E)$  はエネルギー  $E$  の光に対する当該材料の消衰係数) を考慮すると、

$$(k a(E))^{1/2} \cdot E \propto E - E_0 \quad (2)$$

となる。式(2)によれば、光のエネルギー  $E$  を変化させたとき(換言すれば光の波長を変化させたとき)、 $E$  の値を  $x$  軸に、 $(k a(E))^{1/2} \cdot E$  の値を  $y$  軸とした平面において両者の関係は直線により示され、この直線の  $x$  軸切片が光学ギャップエネルギー  $E_0$  となる。

## 【0040】

図2に、記録層材料の一例として、 $Sb_2Se_3$  の  $E_0$  の値を求めた例を示す。 $k a(E)$  の測定は膜厚 10 nm の試料を作製してエリプソメトリにより行った。このグラフより、 $Sb_2Se_3$  のアモルファス状態における  $E_0$  は 1.39 eV となる。また、 $Sb_2Se_3$  の結晶状態における  $E_0$  は 1.16 eV と算出できる。比較のために、赤色波長域で優れた特性が得られることが知られている  $Ge_2Sb_2Te_5$  についても同様に  $E_0$  を求めた。その結果、 $Ge_2Sb_2Te_5$  の  $E_0$  の値は、アモルファス状態では 0.73 eV、結晶状態では 0.35 eV となった。

## 【0041】

なお、記録層は、その全体が実質的に、アモルファス状態におけるエネルギーギャップが 0.9 eV 以上 2.0 eV 以下の材料から構成されていることが好ましいが、本発明の目的が達成される範囲内であれば、50原子%、好ましくは1

0 原子%を超えない範囲で他の微量成分が含まれていてもよい。

#### 【0042】

以下、記録層の  $E_0$  の値と光学情報記録媒体の光学特性との関係について説明する。

図3 (a)、(b) に、それぞれ、 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  の屈折率と消衰係数の波長依存性を測定した結果を、図4 (a)、(b) に、それぞれ  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  の屈折率と消衰係数の波長依存性を測定した結果を示す。ここで、屈折率は複素屈折率の実部の値、消衰係数は複素屈折率の虚部の値に相当する。

#### 【0043】

図3 (b) と図4 (b) とを比較すると、 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  では  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  に比べて消衰係数のピークが、アモルファス状態、結晶状態ともに短波長側にシフトしていることがわかる。例えば、アモルファス状態の消衰係数が 2.0 以下となるのは、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  では波長 600 nm 以上の範囲であるが、 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  ではこれが波長 350 nm 以上の範囲となる。また、図3 (a) と図4 (a) とを比較すると、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  ではアモルファス状態、結晶状態ともに短波長側で屈折率が低下しているのに対し、 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  ではこの屈折率の低下がより短波長側で生じていることが確認できる。このように、 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  では、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  と比較して、その光学特性が短波長側にシフトしている。これは、 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  の光学ギャップエネルギーの値が  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  の値と比較して高く、吸収端がより短波長側にあるためである。

#### 【0044】

一般に、アモルファス材料及び半導体材料の消衰係数は、吸収端付近の波長では短波長になるほど徐々に増大する。光学ギャップエネルギーが比較的高い材料を用いた場合には、吸収端がより高エネルギー側（短波長側）にシフトするため、消衰係数の増大は、より短波長側から起こることになる。この原理を利用すると、記録材料の光学ギャップエネルギーの値を調整することによって、ある波長における記録層での光吸収を最適に調整できる。本発明者はこの点に着目し、種々の相変化材料について光学ギャップエネルギーの値を求め、これら材料の光学定数を測定した。その結果、いわゆる青色波長域では、記録材料がアモルファス状態であるときの光学ギャップエネルギー  $E_0$  の値が 0.9 eV 以上 2.0 eV



以下の材料を用いた場合、最適な消費係数の値が得られ、光吸収を最適化することが容易に可能となることが明らかになった。

#### 【0045】

記録層が結晶状態である場合には、光学ギャップエネルギーの最適な範囲を限定することは難しいと考えられる。アモルファス状態から結晶状態への相変化が、単なる吸収端シフトだけでなく、半導体から半金属への変化も含まれる場合があるためである。例えば、図5に、 $\text{Ge}_4\text{Sb}_2\text{Te}_7$ の光学ギャップエネルギーの値を求めるためのグラフを示す。図5によれば、アモルファス状態の $E_0$ は約 $0.73\text{ eV}$ と算出できるが、結晶状態では同様の方法で算出すると正の値が得られない。図5における直線の傾きがアモルファス状態と結晶状態とで大きく異なっているのは、アモルファス状態から結晶状態への相変化が、吸収端シフトの変化のみではなく、半導体から半金属への変化も伴っているためと考えられる。もっとも、このような場合であっても、アモルファス状態における $E_0$ の値が上記範囲内にあれば、青色波長域に対しては優れた光学特性を得ることができる。一般には、図5で示されるような相変化を示す材料は、相変化が吸収端シフトのみを伴う場合よりも光学特性の変化が大きくなる場合が多いため、むしろ好ましい。

#### 【0046】

なお、図2に示したように、結晶状態の $E_0$ が正の数で求まる材料の場合には、結晶状態での光学ギャップエネルギーを $E_0(c)$ 、アモルファス状態での光学ギャップエネルギーを $E_0(a)$ とすると、 $E_0(c) \leq E_0(a) - 0.15$ が成立することが好ましい。この条件が満たされる場合には、結晶状態とアモルファス状態との光学特性の差が十分大きいと、高いC/N比を容易に得ることが可能となる。

#### 【0047】

アモルファス状態での光学ギャップエネルギー $E_0$ が $0.9\text{ eV}$ より小さい材料を記録層に用いると、 $350\text{ nm} \sim 450\text{ nm}$ の青色波長域における消費係数が過度に大きくなる。このため、レーザー光に対する記録層での光吸収が大きくなり、特に高い透過率を有する情報層を構成することが困難となる。また、経験的には、消費係数の上昇に伴って屈折率が低下することが多いため、媒体として高いC/N比や反射率を得ることが困難となる場合が多い。

## 【0048】

その一方、 $E_0$ が2.0 eVより大きい材料を記録層に用いると、吸収端が短波長側にシフトし過ぎてしまうため、青色波長域では消衰係数が過度に小さくなる。この場合、記録層4の膜厚を例えば50 nm以上にまで十分に厚くしないと記録感度が低下してしまうが、記録層4の膜厚を厚くすると記録層の膜面内での熱拡散による隣接消去が生じたり、熱容量の増大による冷却速度の低下によって十分大きい記録マーク（アモルファスマーク）が形成できずにC/N比が低下するといった問題が生じる。また、一般に、 $E_0$ が非常に大きい材料は屈折率が小さくなる傾向があるため、C/N比や反射率を十分大きくとることができないといった不都合が生じやすくなる。

## 【0049】

以上の理由により、アモルファス状態における $E_0$ が0.9 eV以上2.0 eV以下である材料を記録層4に用いる。 $E_0$ は1.0 eV以上がさらに好ましく、1.5 eV以下が特に好ましい。

## 【0050】

記録層4の材料は、上記のように、レーザー光の波長域、特に350 nm以上450 nm以下の波長域全域において、 $n_a > 2.5$ 、 $n_c > 2.5$ 、 $k_a < 2.0$ の条件が満たすことが好ましい。 $n_c$ または $n_a$ を2.5以下とすると、記録層での光吸収率が小さくなるために記録感度が低下したり、反射率を大きくできないといった不都合が生じやすくなるためである。また、 $k_a$ を2.0以上とすると、記録層4での光吸収が過度に大きくなりやすく、光透過形の情報層を構成することが困難となるためである。なお、上記条件を満たす材料は、300～350-nmの波長域においても、赤色波長域用の材料よりは優れた特性を示す。

## 【0051】

また、 $k_c$ 及び $k_a$ は、 $|k_c - k_a| \geq 0.5$ の関係を満たすことがより好ましい。消衰係数の差が大きいほど光学特性差が大きくなり、より高いC/N比が得られるためである。また $n_a$ 及び $n_c$ は、 $n_a - n_c \leq 1.0$ の関係を満たすことがさらに好ましい。 $n_c$ が $n_a$ に対して比較的大きいと、記録層4が結晶状態のときの記録層4での光吸収率 $A_c$ が、アモルファス状態のときの記録層4

の光吸収率  $A_a$  よりも大きくなるように設計することが容易になるためである。後に詳しく述べるように、 $A_c > A_a$  の場合、結晶の潜熱により生じる、記録層 4 の結晶部分とアモルファス部分とでの温度上昇の相違を補償し、熱バランスを保つことができる。これにより上書き記録の際のマーク歪みを小さくすることが可能になる。

#### 【0052】

記録層 4 を構成する材料は、結晶化速度が速く、かつアモルファスの安定性が高い材料とすることが好ましい。このためには、記録層材料の組成、結晶構造、結晶化温度、融点等を適切に選ぶ必要がある。一般に、結晶構造が  $NaCl$  型の  $fcc$  構造であれば、速い結晶化速度が得られる場合が多い。これは、 $NaCl$  型の場合には、アモルファス状態から結晶状態への相変化の際の原子移動が少なく済むために、概して結晶化速度が速くなるためと考えられる。しかし、結晶化過程のメカニズムは単純ではなく、結晶化速度を決める要因は完全に明らかになっているわけではない。

#### 【0053】

結晶化温度は、低ければ結晶化しやすいが、低すぎると逆にアモルファスの安定性が損なわれる。一般には、結晶化温度が  $150^{\circ}C$  以上  $250^{\circ}C$  以下の材料が好ましい。また、融点が高すぎる材料を用いると記録感度が低下するため、融点についても最適値（例えば  $500^{\circ}C$  以上  $750^{\circ}C$  以下程度）を選択することが好ましい。

#### 【0054】

記録層 4 を構成する材料の具体例としては、 $Se$  を主成分とする相変化材料が挙げられる。例えば、 $Sb-Se$ 、 $Sn-Se$ 、 $Se-Ge$ 、 $Se-Si$ 、 $In-Se$ 、 $Ga-Se$ 、 $Al-Se$ 、 $Bi-Se$  等を主成分とする材料である。これらの  $Se$  を主成分とする材料は、 $Te$  を主成分とする材料と比較して、一般に光学ギャップエネルギーが大きく、 $0.9\text{ eV}$  以上  $2.0\text{ eV}$  以下の条件を満たすものが多い。また、 $Se$  の割合が  $20\text{ at}\%$  よりも低い場合、光学ギャップエネルギーの値を  $0.90\text{ eV}$  よりも大きくとることがやや困難となるため、 $Se$  の割合は  $20\%$  以上が好ましい。

## 【0055】

記録層4の材料としては、上記に例示した二元系Se化合物材料を主成分として、さらに添加材料を含むものが好ましい。添加材料としては、第3の材料、あるいは第3及び第4の材料を同時に添加することが好ましい。

## 【0056】

第3の材料は、主に結晶化速度の調整と、アモルファス状態と結晶状態の光学特性差の増大とを目的として添加する。第3の材料としては、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Sb、Bi、Sc、Ti、Nb、Cr、Mo、Co、或いはこれらの適当な混合物、特にGe、In、Sn、Biを用いることが好ましい。第3の材料は、主成分とする二元系成分以外の材料から選択することが好ましい。

## 【0057】

第4の材料は、繰り返し記録特性の向上や記録層4の酸化防止等を主目的として添加する。第4の材料としては、Cu、Ag、Au、Pd、Pt、N、O、Cr、Al、Si、或いはこれらの適当な混合物が好ましい。この材料を添加すると、繰り返し記録時における記録層4の物質流動が抑制されて、繰り返し記録特性を向上させることができる。特にCr、Al、Si等の酸化し易く、かつ酸化物が水に対して難溶性を示す材料を添加すると、記録層4の耐腐食性、耐酸化性を飛躍的に向上させることができる。

## 【0058】

記録層4の組成比を決定する好ましい手順を以下に説明する。まずベースとなる二元系材料について、SeとSe以外の元素との組成比を変化させながら、速い結晶化速度と高いアモルファスの安定性とが両立して得られる最適な組成を選択する。次に、第3の材料を、その添加量を変化させながら添加し、アモルファスと結晶との光学特性差が最大に得られ、かつ速い結晶化速度と高いアモルファスの安定性とが両立して得られる最適な添加量を定める。さらに、こうして決定した三元系材料に対し、第4の材料をその添加量を変化させながら添加し、繰り返し記録特性や耐腐食特性が最も優れている添加量を決定する。

## 【0059】

Seを含む好適な材料としては、具体的には、Se-In-Ge、Se-Sb-Ge、Se-Sn-In、Se-Sn-Al、Se-Bi-Ge、Se-In-Ge-N、Se-Bi-Al-N等が挙げられる。

#### 【0060】

記録層を構成する材料の別の例として、Teを主成分とする相変化材料を用いることもできる。Teを主成分とする材料は、一般にはSeを含む材料と比較して光学ギャップエネルギーが小さいが、0.9 eV以上の条件を満たすものが存在する。例えば、In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、InTe、Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、GaTe、Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、ZnTe、MnTe等である。

#### 【0061】

Teを含む記録層を用いる場合には、同時に上記Xを添加すると、比較的容易に光学ギャップエネルギーの値を上記範囲内とすることができる。また、その組成比は、Teが20 at %以上60 at %以下、かつXが20 at %50 at %以下が特に好ましい。これにより、アモルファスの安定性が十分高く、かつ結晶化速度が速い材料を構成することが容易となる。

#### 【0062】

記録層4の材料としては、TeとXとを主成分とし、さらに上記と同様、第3及び／または第4の材料を添加することが好ましい。好ましい第3の材料及び第4の材料は、上記と同様である。また、組成比を決定する手順も上記と同様とすればよい。

#### 【0063】

Teを含む好適な材料としては、具体的には、Te-In-Ge、Te-In-Sb、Te-In-Si、Te-Ga-Sb、Te-Al-Sb、Te-Al-Bi、Te-Al-Ge-N、Te-Mn-Sb-In等が挙げられる。

#### 【0064】

記録層を構成する材料のさらに別の例としては、Sbを主成分とする材料を挙げることができる。この場合は、Al-Sb、Ga-Sb、Sb-S、Sb-Se等を主成分とすることが好ましい。これらの材料についても、上記と同様の第3及び／または第4の材料を添加することにより、優れた相変化特性を得ることが可能となる。具体的な材料例としては、例えば、Sb-Al-Ge、Sb-A

l - I n、S b - A l - G a、S b - S n - A l、S b - S n - A l - N、S b - I n - G e - N等が挙げられる。

【0065】

なお、記録層中には、A r、K r等のスパッタガス成分やH、C、H<sub>2</sub>O等が不純物として含まれることがあるが、その含有率が信号の記録再生を妨げない程度に抑えられていれば構わない。また、上記以外の種々の目的のために記録層の主成分に他の物質を微量（約10at%以下）添加する場合もあるが、この場合も含有率が信号の記録再生を妨げない程度に抑えられていればよい。

【0066】

記録層の膜厚は、1nm以上25nm以下が好ましい。膜厚を1nm未満とすると記録材料が均一な層状になりにくく、光学特性の変化を生じる状態変化を起こしにくくなるためである。一方、膜厚を25nmよりも厚くすると、記録層の膜面内での熱拡散が大きくなって高密度記録を行った際に隣接消去が生じ易くなる。

【0067】

結晶状態の記録層における光吸収率A<sub>c</sub>は、アモルファス状態の記録層における光吸収率A<sub>a</sub>よりも大きいことが好ましい。相変化形記録材料の場合、情報書き換えの前後では記録マーク部分が異なる位置に形成されるため、書き換えを行う際には、結晶→結晶、結晶→アモルファス、アモルファス→結晶、アモルファス→アモルファスの4通りの相変化を同時に行う必要がある。このとき、結晶→アモルファスの変化に必要な熱量は、溶融のための潜熱を必要とするため、アモルファス→アモルファスの変化に必要な熱量に比べて大きい。このため、A<sub>c</sub> ≤ A<sub>a</sub>であると、アモルファス→アモルファスの変化が行われる部分で余分な熱量が生じ、アモルファス部と結晶部とにおける温度上昇のバランスが崩れ、記録マークが歪みやすくなる。しかし、A<sub>c</sub> > A<sub>a</sub>とすると、温度上昇のバランスが保たれるためにオーバーライトした記録マークの歪みが生じにくく、良好な品質の信号を得ることが可能となる。以上の理由により、A<sub>c</sub> > A<sub>a</sub>となるように各層の膜厚を設計することが好ましい。

【0068】

次に、光学情報記録媒体の製造方法について説明する。光学情報記録媒体を構成する多層膜を作製する方法としては、スパッタリング法、真空蒸着法、CVD法等を適用できる。ここでは、一例としてスパッタリング法による多層膜の成膜方法について説明する。図6に、スパッタリング法による成膜装置の一例の概略を示す。この装置では、真空容器8に排気口14を通して真空ポンプ（図示省略）が接続され、真空容器8内を高真空に保つことができるようになっている。ガス供給口13からは、一定流量の希ガス、窒素、酸素またはこれらの混合ガスを供給できる。また、基板9の自公転を行うための駆動装置10が備えられている。スパッタターゲット11は陰極12に接続されている。陰極12は、図示は省略するが、スイッチを通して直流電源または高周波電源に接続されている。また、真空容器8を接地することにより、真空容器8及び基板9は陽極に保たれている。成膜ガスは、希ガスまたは希ガスに微量の窒素、酸素等を混合したガスを用いる。希ガスとしては、Ar、Kr等を用いればよい。

## 【0069】

記録層4や保護層2、6を成膜する際には、希ガスと微量の窒素または微量の酸素との混合ガスを用いることが好ましい。これにより、媒体の繰り返し記録時の物質移動を抑制できるため、繰り返し記録特性が向上する。

## 【0070】

また、界面層3、5を構成する主成分として、窒化物、酸化物または窒酸化物を用いる場合、反応性スパッタリング法により成膜すると、良好な膜質の膜が得られる。例えば、界面層としてGe-Cr-Nを用いる場合には、Ge及びCrを含む材料をターゲットとし、成膜ガスとして希ガスと窒素との混合ガスを用いればよい。また、希ガスと $N_2O$ 、 $NO_2$ 、 $NO$ 、 $N_2$ 等窒素原子を少なくとも1種含むガスとの混合ガスを用いてもよい。

## 【0071】

次に、光学情報記録媒体の記録再生方法について説明する。図7に、記録再生に用いる装置の一例の概略を示す。この装置は、信号の記録再生及び消去のために、レーザー光源1-5と、対物レンズ1-6を搭載した光ヘッドと、レーザー光を照射する位置を所定の位置へと導くための駆動装置18と、トラック方向及び膜

面に垂直な方向の位置を制御するためのトラッキング制御装置及びフォーカシング制御装置（図示省略）と、レーザーパワーを変調するためのレーザー駆動装置（図示省略）、光学情報記録媒体（光ディスク 17）を回転させるための回転制御装置 19 とを備えている。

## 【0072】

信号の記録及び消去は、まず光ディスク 17 を回転制御装置 19 を用いて回転させ、光学系によりレーザー光を微小スポットに絞りこんで、媒体へレーザー光を照射することにより行う。レーザーの照射により記録層のうちの局所的な一部分がアモルファス状態へと可逆的に変化するアモルファス状態生成パワーレベルを P1、同じくレーザーの照射により結晶状態へと可逆的に変化する結晶状態生成パワーレベルを P2 とし、レーザーパワーを P1 と P2 の間で変調させることで記録マークを形成または消去し、情報の記録、消去または上書き記録を行う。P1 のパワーを照射する部分は、パルスの列で形成する、いわゆるマルチパルスとすることが好ましい。

## 【0073】

また、P1 及び P2 のいずれのパワーレベルよりも低く、そのパワーレベルでのレーザー照射によって記録マークの光学的状態が影響を受けず、かつその照射によって媒体から記録マークの再生のために十分な反射率が得られるパワーレベルを再生パワーレベル P3 とし、P3 のパワーのレーザービームを照射することにより得られる媒体からの信号を検出器（図示省略）で読みとり、情報信号の再生を行う。

## 【0074】

記録再生に用いるレーザー光の波長は、450 nm 以下、例えば 300 nm ～ 450 nm、特に 350 nm ～ 450 nm の範囲内が好ましい。本発明の媒体の効果が十分に発揮され、高密度記録が可能となるためである。なお、信号の記録を行うレーザー波長と再生を行うレーザー波長とは必ずしも同一である必要はない。また、片面からの記録再生が可能な多層記録媒体を構成する場合、それぞれの媒体の記録再生を行うレーザー波長が全て同一であっても一部異なってもよい。



## 【 0 0 7 5 】

本発明の光学情報記録媒体は、いわゆる多層記録媒体とすることが好ましい。  
また、片面からのレーザー照射のみによって複数の情報層において記録再生ができる記録媒体を構成するとさらに高密度記録が可能となる。

## 【 0 0 7 6 】

光透過型の多層記録媒体の構成例を図 8 に示す。この媒体では、基板 3 5 上に、分離層 3 7, 3 9, , , 4 1 を介して  $n$  組 ( $n$  は  $n \geq 2$  を満たす自然数) の情報層が積層されている。この場合は、第  $n$  情報層 4 2 を除く、レーザー入射側から数えて ( $n - 1$ ) 組目までの情報層 (第 1 情報層 3 6、第 2 情報層 3 8 から第 ( $n - 1$ ) 情報層 4 0 まで) を、上記で説明した光透過形の情報層とすることが好ましい。光透過型の情報層は、レーザー光の透過率が 3 0 % 以上とされる。この場合、片側からのレーザー照射のみにより、第  $k$  媒体 ( $k$  は  $1 < k \leq n$  を満たす自然数) を第 1 ~ 第 ( $k - 1$ ) 媒体越しに記録再生することが可能となる。ただし、 $n = 2$ 、即ち 2 層の情報層を備えた形態が現実的である。

## 【 0 0 7 7 】

分離層 3 7, 3 9, , , 4 1 は、レーザー光に対して透明な層が好ましく、紫外線硬化樹脂や遅効性樹脂等の樹脂または誘電体等から構成することができる。

## 【 0 0 7 8 】

なお、第  $n$  情報層 4 2 については、従来の赤色波長域で最適化された記録材料を用いた記録層を採用してもよいが、本発明で特徴づけられる情報層を採用するとさらに光学設計が有利となる。また、情報層のいずれかを、再生専用タイプの情報層 (ROM (Read Only Memory))、または 1 回のみ書き込み可能な情報層としてもよい。

## 【 0 0 7 9 】

さらに、 $n = 2$  の場合の多層記録媒体を例にとって詳細に説明する。

図 9 に、2 組の媒体からなる多層記録媒体の一形態の断面を示す。この形態では、第 1 情報層 1 1 0、第 2 情報層 2 1 0 とともに、基板 1 0 1 側から順に、第 1 の保護層 1 0 2、2 0 2、第 1 の界面層 1 0 3、2 0 3、記録層 1 0 4、2 0 4、第 2 の界面層 1 0 5、2 0 5、第 2 の保護層 1 0 6、2 0 6、反射層 1 0 7、

207が積層されている。また、両情報層110、210の間には、両情報層を光学的に分離することを主な目的として分離層108が形成されている。

#### 【0080】

分離層108は、レーザー光に対する光吸収ができるだけ小さい材料により構成する。具体的には、紫外線硬化樹脂や遅効性樹脂等の有機材料よりなる樹脂、光ディスク用両面接着シート、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnS}$ 等の無機誘電体、ガラス材料等が好適である。分離層108の厚さは、一方の媒体を記録再生する際に、他方の媒体からのクロストークを無視できる程度に小さく抑えるために、レーザー光の焦点深度 $\Delta Z$ の2倍以上の厚さとすることが必要となる。ここで焦点深度 $\Delta Z$ は、集光点の強度が無収差の場合の80%の点を基準とした場合、近似的に以下に示す式(3)で記述できる。

#### 【0081】

$$\Delta Z = \lambda / \{2 \times (\text{NA})^2\} \quad (3)$$

ここで、NAは対物レンズの開口数、 $\lambda$ は記録・再生を行う際のレーザー光の波長である。例えば、 $\lambda = 400 \text{ nm}$ 、 $\text{NA} = 0.60$ の場合、焦点深度 $\Delta Z$ は $0.56 \mu\text{m}$ となる。つまり約 $\pm 0.60 \mu\text{m}$ の範囲内は焦点深度内となってしまうため、この場合は分離層108の厚さを少なくとも $1.20 \mu\text{m}$ より大きい値に設定することが好ましい。なお、分離層108の厚さは、2つの情報層間の距離が対物レンズの集光可能な範囲となるように、対物レンズの許容可能な公差内とすることが好ましい。

#### 【0082】

第2情報層210は、第1情報層110を透過したレーザー光により記録再生される。このため、記録再生を行うレーザー波長に対する第1情報層の透過率及び反射率をそれぞれ $T_1$ 、 $R_1$ 、第2情報層自体の反射率を $R_2$ とすると、第1情報層を通して第2情報層を再生する際の反射率 $r_2$ は、以下の式(4)で記述できる。

#### 【0083】

$$r_2 = R_2 \times T_1 \times T_1 \quad (4)$$

#### 【0084】

また、信号振幅についても、同様に、第 2 情報層自体の反射率差を  $\Delta R_2$ 、第 1 情報層越しに再生するときの第 2 情報層の反射率差を  $\Delta r_2$  とすると、以下の式 (5) の関係が成立する。

【0085】

$$\Delta r_2 = \Delta R_2 \times T_1 \times T_1 \quad (5)$$

【0086】

例えば、 $\Delta R_2 = 24\%$ 、 $T_1 = 50\%$  のときは、第 1 情報層を通して第 2 情報層を再生する際の反射率差  $\Delta r_2$  は、 $\Delta r_2 = 24\% \times 0.5 \times 0.5 = 6\%$  となる。第 2 情報層より十分な信号を得るためには、第 1 情報層の透過率をできるだけ高く、第 2 情報層の信号振幅をできるだけ大きくとることが好ましい。同時に、第 1 情報層の反射率差もある程度高く、かつ第 2 情報層の記録感度を高くすることが好ましい。第 1 及び第 2 情報層の光学設計は、これら要因が全てバランスするように定められる。

【0087】

以下、具体的な光学設計例を示す。一例として、記録層 104 が結晶状態のときの第 1 情報層の反射率  $R_{1c}$  を  $7.5\%$ 、アモルファス状態のときの反射率  $R_{1a}$  を  $0.5\%$ 、記録層 204 が結晶状態のときの第 2 情報層 210 の反射率  $R_{2c}$  を  $15\%$ 、アモルファス状態のときの反射率  $R_{2a}$  を  $43\%$  となるように設計した。また、第 1 情報層にのみ記録を行った際の第 1 情報層の透過率を  $50\%$  とした。上記光学特性の調整は、記録層 104、保護層 102、106、反射層 106 の膜厚を変化させることにより行った。

【0088】

以上の例の場合、第 1 情報層 110 越しに第 2 情報層 210 を記録再生する場合の反射率差は  $(43 - 15) \times 0.5 \times 0.5 = 7\%$ 、第 1 情報層 110 の反射率差も  $7.5 - 0.5 = 7\%$  となった。このように、第 1、第 2 情報層の反射率差、即ち信号振幅の大きさがほぼ同等となるように設定することが好ましい。記録再生を行う情報層の移行の際に、信号振幅が極端に変化するとトラッキングが不安定になるからである。

【0089】

第 1 情報層の高透過率と第 2 情報層の高反射率差とを両立させることは大変困難であるため、設計を行った反射率差は比較的小さく、信号振幅が比較的小さくなってしまうことが多い。この際は、再生光のパワーレベル  $P_3$  を従来よりやや大きく設定し、再生信号振幅を大きくとることが好ましい。但し、 $P_3$  のレベルを大きく設定し過ぎると、記録マークが熱的に影響を受け、再生信号が劣化してしまうため、この再生光による信号劣化が生じない範囲で設定することが好ましい。なお、第 1 情報層と第 2 情報層の再生パワーレベルはそれぞれ異なっても構わない。また、両情報層の再生を行うレーザー光の波長は異なってもよいが、通常は同一波長のレーザーが用いられる。

## 【0090】

第 2 情報層を再生する際の第 1 情報層の光透過率は、30%以上、特に50%以上が好ましい。第 1 情報層の光透過率が30%より小さいと、第 2 情報層を第 1 情報層越しに記録再生する場合、信号振幅は、第 1 情報層の透過率の 2 乗を掛け合わせた値となるので、0.09 倍以下とかなり小さくなってしまう。このため、両情報層の信号振幅をバランスよくとるためには、第 1 情報層の光透過率はある程度大きい値としなければならない。また、第 1 情報層の透過率が例えば 30%未満と非常に低い値の場合、第 2 情報層に到達する光量が大きく減少するため、第 2 情報層の記録感度が低下してしまう。

## 【0091】

また、第 1 情報層の記録層 104 が結晶状態であるときのレーザー光の反射率  $R_{1c}$  は、記録層 104 がアモルファス状態であるときの反射率  $R_{1a}$  よりも大きいことが好ましい。なぜならば、安定したトラッキングを可能にするためには  $R_{1c}$  が一定の値（例えば 5～10%程度）より大きくなければならず、 $R_{1a} > R_{1c} > \alpha$  ( $\alpha$  は一定の正の数) として媒体の光学設計を行った場合、 $\alpha$  の分だけこの媒体での透過率や吸収率が減少してしまい、光学設計上不利になるからである。

## 【0092】

## 【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例

により制限されるものではない。

# 【0093】

## (実施例1)

図9と同様の構成において、基板101を厚さ0.6mm、直径120mmのディスク状ポリカーボネート樹脂、保護層102, 106, 202, 206を全てZnSにSiO<sub>2</sub>を20mol%混合した材料、界面層103, 105, 203, 205を全てGeCrN、反射層107をAgPdCu合金、反射層207をAgPdTi合金、記録層104をGe<sub>20</sub>In<sub>45</sub>Se<sub>30</sub>Cr<sub>5</sub>、記録層204をGe<sub>4</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>7</sub>とした。また、各層の膜厚は以下の通りである。記録層104, 204はそれぞれ7nm、9nm、界面層103, 105, 203, 205は全て2nm、反射層107, 207はそれぞれ5nm、60nm、保護層102, 106はそれぞれ65nm、45nm、保護層202, 206はそれぞれ90nm、40nmとした。

# 【0094】

なお、保護層102, 106の膜厚は、膜厚をそれぞれ0から $\lambda/2n$ （但し $\lambda$ はレーザー波長、 $n$ は保護層材料の波長 $\lambda$ における屈折率）まで変化させたときに得られる媒体の光学特性を計算し、第1情報層の透過率と反射率差とが共に高い値が得られる膜厚を選択した。また、基板101には、トラックピッチ0.39 $\mu$ mピッチでグルーブ部とランド部とが交互に形成されたものを用いた。

# 【0095】

ここで、記録層104, 204を成膜する際は、Arに窒素を2.5%混合したガスを、全圧が0.13Paとなるように供給し、陰極にDC1.27W/cm<sup>2</sup>のパワーを投入して行った。保護層102, 106, 202, 206を成膜する際には、Arに酸素を1.0%混合したガスを全圧が0.13Paとなるように供給し、陰極にRF5.10W/cm<sup>2</sup>のパワーを投入して行った。反射層107, 207を成膜する際は、Arガスを全圧0.26Paになるように供給し、DC4.45W/cm<sup>2</sup>のパワーを投入して行った。界面層103, 105, 203, 205を成膜する際は、ターゲット材料をGe-Cr、スパッタガスをArと窒素との混合ガス（窒素分圧30%）、スパッタガス圧を1.33Pa、

スパッタパワー密度を  $RF\ 6.37\text{ W/cm}^2$  とした。

【0096】

ディスク特性の評価は、第1情報層の透過率、及び第1情報層と第2情報層との両方についてC/N比、オーバーライト消去率を測定することにより行った。記録の信号方式は(8-16)変調方式とし、記録・再生を行うレーザー光は、第1、第2情報層とも、波長が400nm、対物レンズの開口数が0.60のものを用いた。最短マーク長は0.26 $\mu\text{m}$ 、ディスク回転速度は線速5.0m/sとした。

【0097】

C/N比の評価は、(8-16)変調方式で3T長さのマークを、適正なレーザーパワーで記録し、このC/N比を測定することにより行った。オーバーライト消去特性の評価は(8-16)変調方式での3T長さのマークを適正なレーザーパワーで記録した後、同じパワーで11T長さのマークをオーバーライトし、このときの3Tマークの消去率(以下「3T消去率」という)を測定することにより行った。

【0098】

第1情報層の透過率の測定は、第1情報層を透過して第2情報層の信号を再生した場合の信号振幅と、第1情報層が形成されていない場合の第2情報層の信号振幅との比率を測定し、この比率から第1情報層の透過率を算出した。具体的には、媒体であるディスクの一部分に覆いを設ける等の方法により、ディスクの一部に円周方向全体に第1情報層が存在しない領域を形成して上記比率を測定した。なお、上記比率は、第1情報層に情報が記録された状態において測定した。

【0099】

信号の再生を行うレーザーパワーは、第1情報層、第2情報層ともに、2.0mWとした。第2情報層を記録再生する際は、便宜的に第1情報層に信号が記録されていない状態で行った。

【0100】

ここで、記録層104の材料を $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{30}\text{Se}_{45}\text{In}_5$ とした媒体を媒体(1)とする。比較のために、記録層104の材料を $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ とした点を除いては媒体(

1)と同様とした媒体を媒体(0)、記録層104の材料をAl<sub>29</sub>Si<sub>14</sub>Se<sub>57</sub>とした点を除いては媒体(1)と同様とした媒体を媒体(100)とする。これらの媒体を評価した結果を表1に示す。

【0101】

【表1】

媒体 番号	記録層 材料	E <sub>0</sub> (eV)	C/N		消去率		透過率
			L1	L2	L1	L2	L1
(1)	Ge <sub>20</sub> Sb <sub>30</sub> Se <sub>45</sub> In <sub>5</sub>	1.36	◎	◎	◎	◎	◎
(0)	Ge <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>5</sub>	0.73	○	×	×	○	×
(100)	Al <sub>29</sub> Si <sub>14</sub> Se <sub>57</sub>	2.20	×	○	×	×	◎

【0102】

ここで、表中では第1情報層をL1、第2情報層をL2と略して表記した。また、C/N比については、50dB以上得られた場合を◎、48dB以上50dB未満であった場合を○、48dB未満であったものを×として示した。また、消去特性については、得られた3T消去率が35dB以上の場合を◎、30dB以上35dB未満の場合を○、30dB未満の場合を×として表記した。第1情報層の透過率については、50%以上得られたものを◎、30%以上50%未満であったものを○、30%未満であったものを×として示した。

【0103】

また、上記方法により記録層104のアモルファス状態の光学ギャップエネルギーの値E<sub>0</sub>を求めた結果を表1に併せて示す。E<sub>0</sub>の測定は、記録層104の材料を8nmの膜厚で作製し、その光学定数の波長依存性を調べることにより行った。

【0104】

表1によると、媒体(1)では、第1情報層及び第2情報層において、大きいC/N比と高い消去率が得られている。また、第1情報層の透過率も十分大きい。これに対し、媒体(0)では、第1情報層のC/N比を48dB以上とすると

透過率を高くすることができず、第2情報層のC/N比を大きくできない。また、第1情報層の消去率が十分ではない。これは、第1情報層のC/N比を大きくすると、結晶状態とアモルファス状態との光吸収補正が困難となったためと考えられる。このように、光学ギャップエネルギーが0.9 eV未満の材料を用いた場合、記録層104のアモルファス状態での消衰係数 $k_a$ が大きくなり、高透過率と高反射率差とを両立させることが困難となる。

## 【0105】

また、媒体(100)では、透過率は容易に高く設定できるが、第1情報層のC/N比を高くすることが困難であった。この点は、保護層102、106の膜厚を変化させても同様であった。これは、記録層の材料の $E_0$ が高すぎるため、レーザー光の波長における記録層での吸収が小さく、透過率が高いが光学特性差が小さくなってしまったためであると考えられる。このように、光学ギャップエネルギーが2.0 eV以上の材料を用いた場合、消衰係数 $k_a$ は十分小さくなって容易に高透過率が得られるが、同時に得られる信号振幅が過度に小さくなってしまう。

## 【0106】

本発明の別の実施例として、記録層104の材料を、それぞれ $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{27}\text{Se}_{50}\text{In}_5$ 、 $\text{Ge}_{22}\text{Sb}_{33}\text{Se}_{40}\text{In}_5$ 、 $\text{Ge}_{24}\text{Sb}_{36}\text{Se}_{35}\text{In}_5$ 、 $\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{39}\text{Se}_{30}\text{In}_5$ とした点を除いては媒体(1)と同様の構成を有する媒体を作製した。すなわちIn組成比を一定に保ったままSe組成比を変化させ、残りのGeとSbの比率が一定となるように調整した。これらをそれぞれ媒体(2)～(5)とする。表2に、媒体(2)～(5)について先と同様の評価を行った結果を示す。

## 【0107】



【表 2】

媒体 番号	記録層 材料	E0(eV)	C/N		消去率		透過率
			L1	L2	L1	L2	L1
(2)	Ge18Sb27Se50In5	1.40	◎	◎	○	◎	◎
(3)	Ge22Sb33Se40In5	1.33	◎	◎	◎	◎	◎
(4)	Ge26Sb39Se30In5	1.28	◎	◎	◎	◎	◎
(5)	Ge30Sb45Se20In5	0.96	○	◎	◎	◎	○

## 【0108】

表2によれば、媒体(2)～(5)のいずれについても、第1情報層、第2情報層ともに良好な特性が得られることがわかる。このように、光学ギャップエネルギー $E_0$ の値が0.90eV以上2.0eV以下の相変化材料を記録層104として用いる場合、第1媒体の透過率を高く設定し、かつC/N比を大きくとることができるため、両情報層ともに大きいC/N比を得ることが可能となる。

## 【0109】

媒体(1)～(5)を比較すると、記録層中のSe組成比は50at%以上の場合消去率がやや低下し、20at%以下の場合C/N比がやや低下する。このため、Se組成比は20at%より大きく50at%より小さいことが特に好ましい。このSeの好ましい組成範囲は、Se以外の材料を他の材料で置き換えた場合でもほぼ同様であった。

## 【0110】

記録層104中に含まれるSb及びInの代わりとして、Sn、Ge、Si、I-n、Ga、Al、Biを用いた場合も、ほぼ同様の良好な特性が得られる。また、GeをAl、Ga、Si、Sn、Bi、Ti、Nb、Cr、Mo、Coのうちの少なくとも1つを含む材料に置き換えた場合も、ほぼ同様の特性が得られる。

## 【0111】

(実施例2)

次に、記録層 1 0 4 を、それぞれ  $\text{Al}_{15}\text{Ge}_{10}\text{In}_{15}\text{Te}_{70}$ 、 $\text{Al}_{15}\text{Ge}_{10}\text{In}_{25}\text{Te}_{60}$ 、 $\text{Al}_{15}\text{Ge}_{10}\text{In}_{45}\text{Te}_{40}$ 、 $\text{Al}_{15}\text{Ge}_{10}\text{In}_{65}\text{Te}_{20}$ 、 $\text{Al}_{15}\text{Ge}_{10}\text{In}_{70}\text{Te}_{15}$  とした点を除いては媒体 (1) と同様の構成を有する媒体を作製した。これらの媒体を順に媒体 (6) ~ (10) とする。このとき、第 1 情報層の各層の膜厚は、保護層 1 0 2, 1 0 6 をそれぞれ 9 0 n m、5 0 n m とした点を除いては媒体 (1) と同じ膜厚を用いた。第 2 情報層については媒体 (1) で用いた第 2 情報層と同じ構成とした。

## 【0 1 1 2】

表 3 に、媒体 (6) ~ (10) について、記録再生レーザー光が 4.1 0 n m とした点を除いては媒体 (1) と同様の評価を行った結果を表 3 に示す。

## 【0 1 1 3】

【表 3】

媒体 番号	記録層 材料	E0 (eV)	C / N		消去率		透過率 L1
			L1	L2	L1	L2	
(6)	$\text{Al}_{15}\text{Ge}_{10}\text{In}_{15}\text{Te}_{70}$	0.98	○	○	○	◎	○
(7)	$\text{Al}_{15}\text{Ge}_{10}\text{In}_{25}\text{Te}_{60}$	1.05	◎	◎	◎	◎	◎
(8)	$\text{Al}_{15}\text{Ge}_{10}\text{In}_{45}\text{Te}_{40}$	1.10	◎	◎	◎	◎	◎
(9)	$\text{Al}_{15}\text{Ge}_{10}\text{In}_{65}\text{Te}_{20}$	1.33	◎	◎	◎	◎	◎
(10)	$\text{Al}_{15}\text{Ge}_{10}\text{In}_{70}\text{Te}_{15}$	1.60	○	◎	○	◎	◎

## 【0 1 1 4】

表 3 に示したように、本実施例においても、第 1 情報層、第 2 情報層ともに良好なディスク特性が得られた。表 3 によると、記録層中の Te 組成比は 2 0 a t % 以上 6 0 a t % 以下がさらに好ましい。Te 組成比を 6 0 a t % より大きくすると、光学ギャップエネルギーがやや低くなる傾向にあるため、第 1 情報層の透過率が若干低下してしまう。一方、Te 組成比を 2 0 a t % 未満とすると、記録層 1 0 4 の結晶状態とアモルファス状態間の光学特性差がやや小さくなるため、得られる C / N 比がやや低下してしまう。Te 組成比を 2 0 a t % 以上 6 0 a t % 以下とした場合には、Te 以外の材料を他の材料で置き換えても上記とほぼ同様の特性が得られた。

## 【0115】

記録層104中に含まれるInの代わりとして、Al、Ga、Zn、Mnを用いた場合でも、ほぼ同様の良好な特性が得られる。また、GeをGa、Si、Sn、Bi、Ti、Nb、Cr、Mo、Coのうちの少なくとも1つを含む材料に置き換えた場合も、ほぼ同様の特性が得られる。

## 【0116】

## 【発明の効果】

以上詳細に説明したように、記録層がアモルファス状態であるときの光学ギャップエネルギーを0.9 eV以上2.0 eV以下である記録材料を用い、かつ記録に用いるレーザー光の波長を300 nmから450 nmの範囲にとり、このレーザー光に対する情報層の透過率を30%以上とすることにより、青色波長域でも大きい透過率が得られる光透過形の情報層を備えた光学情報記録媒体が実現できる。これにより、青色波長域において、高密度記録が可能な多層記録媒体とその記録再生方法を提供できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の光学情報記録媒体の層構成の一形態の断面を示す図である。

【図2】 記録層の材料のエネルギーギャップを求める方法の例を説明するための図である。

【図3】 記録層の材料の光学定数の一例を示す図である。

【図4】 記録層用として従来から用いられてきた材料の光学定数の一例を示す図である。

【図5】 記録層の材料のエネルギーギャップを求める方法の別の例を示す図である。

【図6】 本発明の光学情報記録媒体の製造に用いる成膜装置の一例を示す図である。

【図7】 本発明の光学情報記録媒体の記録再生に用いる装置の一例を示す図である。

【図8】 本発明の光学情報記録媒体の層構成の別の形態の断面を示す図である。

ある。

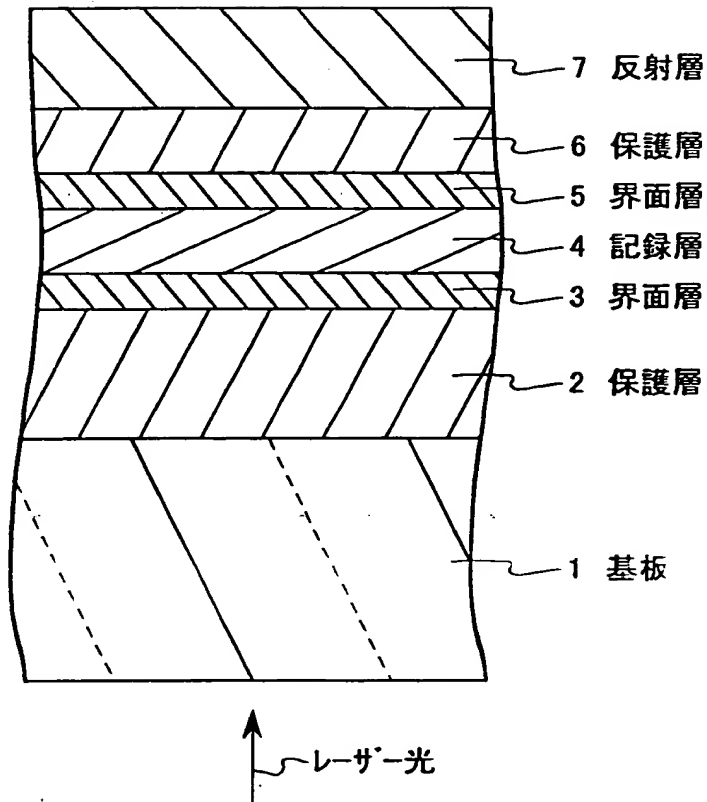
【図 9】 本発明の光学情報記録媒体の層構成のまた別の形態の断面を示す図である。

【符号の説明】

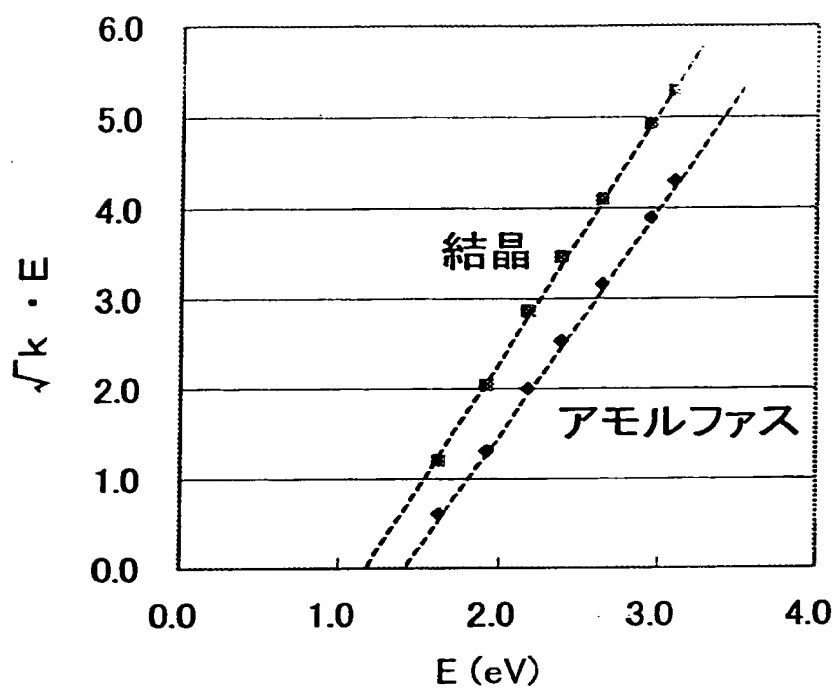
- |                    |        |  |
|--------------------|--------|--|
| 1                  | 基板     |  |
| 2, 6               | 保護層    |  |
| 3, 5               | 界面層    |  |
| 4                  | 記録層    |  |
| 7                  | 反射層    |  |
| 8                  | 真空容器   |  |
| 9                  | 基板     |  |
| 10                 | 基板駆動装置 |  |
| 11                 | ターゲット  |  |
| 12                 | 陰極     |  |
| 13                 | ガス供給口  |  |
| 14                 | 排気口    |  |
| 15                 | レーザー光源 |  |
| 16                 | 対物レンズ  |  |
| 17                 | 光ヘッド   |  |
| 18                 | 駆動装置   |  |
| 19                 | 回転制御装置 |  |
| 101                | 基板     |  |
| 102, 106, 202, 206 | 保護層    |  |
| 103, 105, 203, 205 | 界面層    |  |
| 104, 204           | 記録層    |  |
| 107, 207           | 反射層    |  |
| 108                | 分離層    |  |

【書類名】 図面

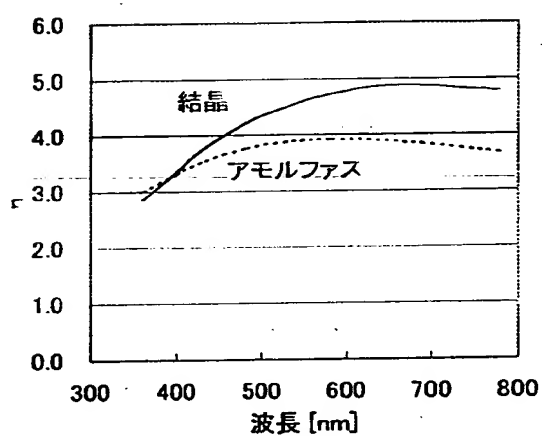
【図 1】



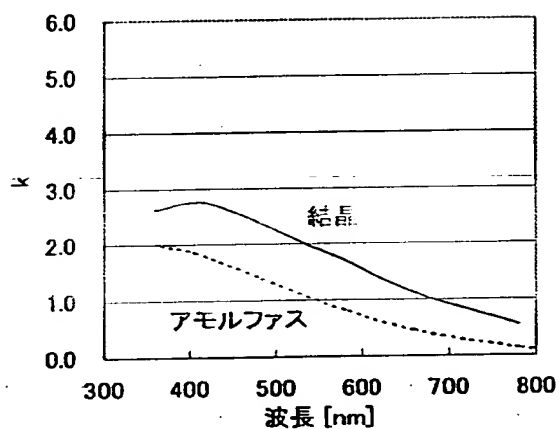
【図 2】



【図 3】

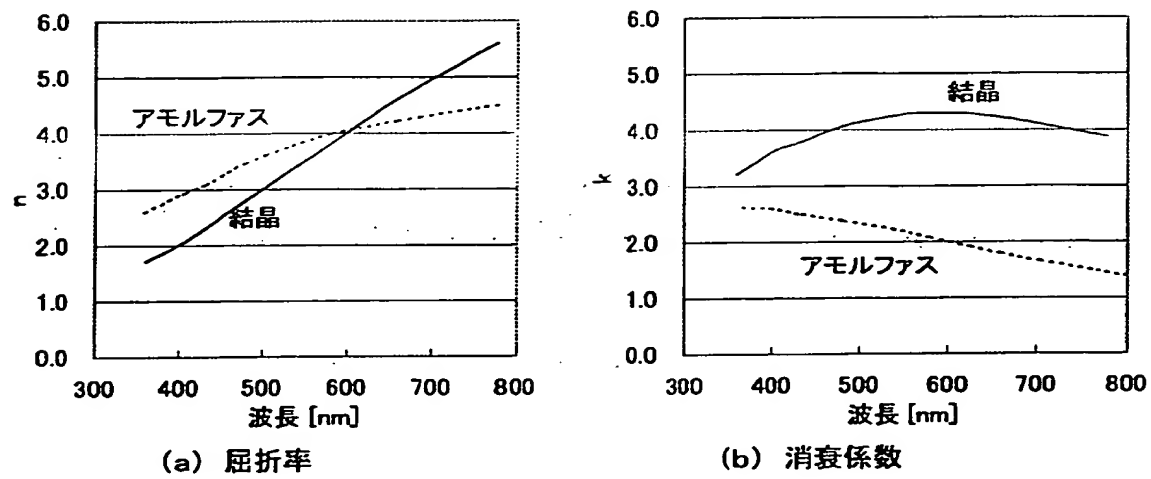


(a) 屈折率

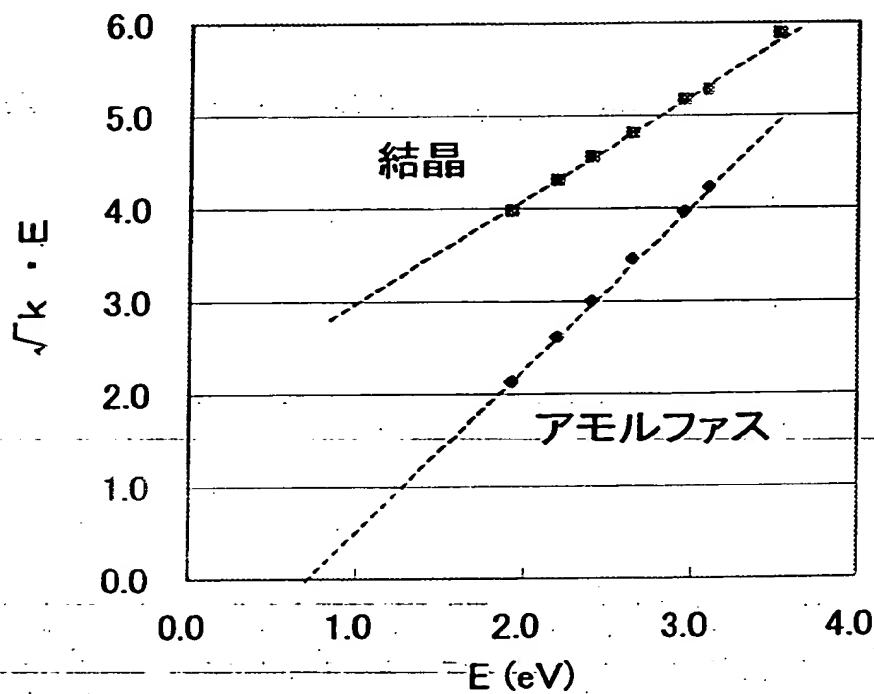


(b) 消衰係数

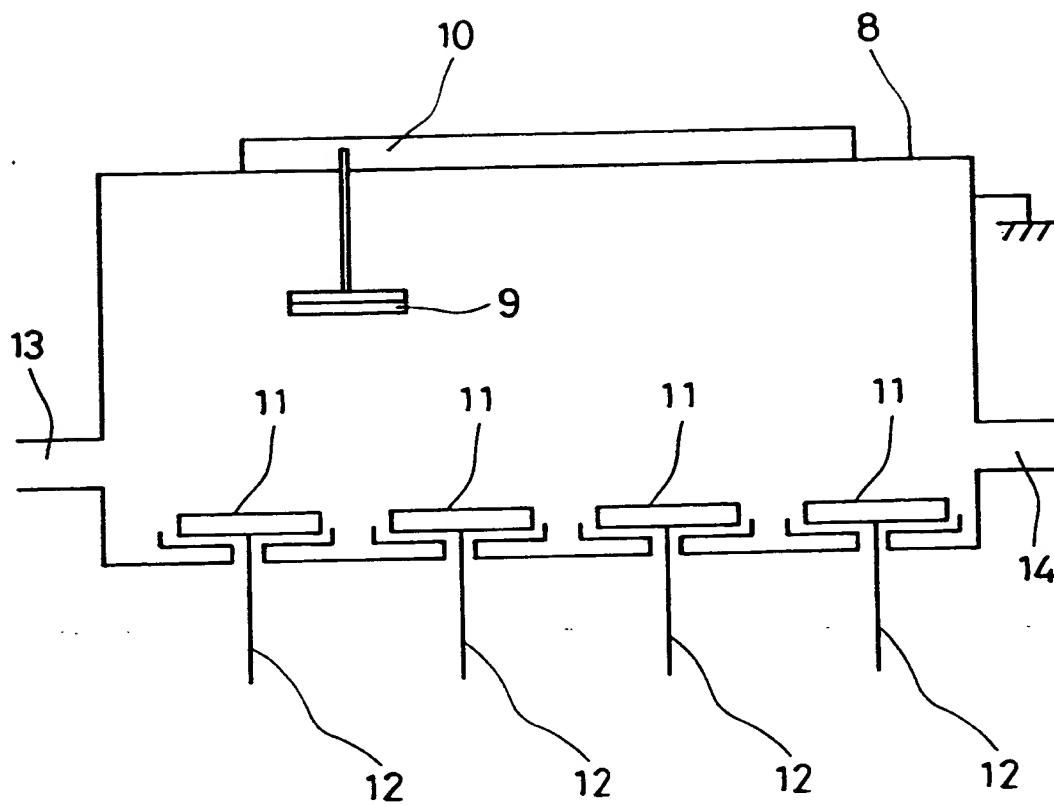
【図 4】



【図 5】

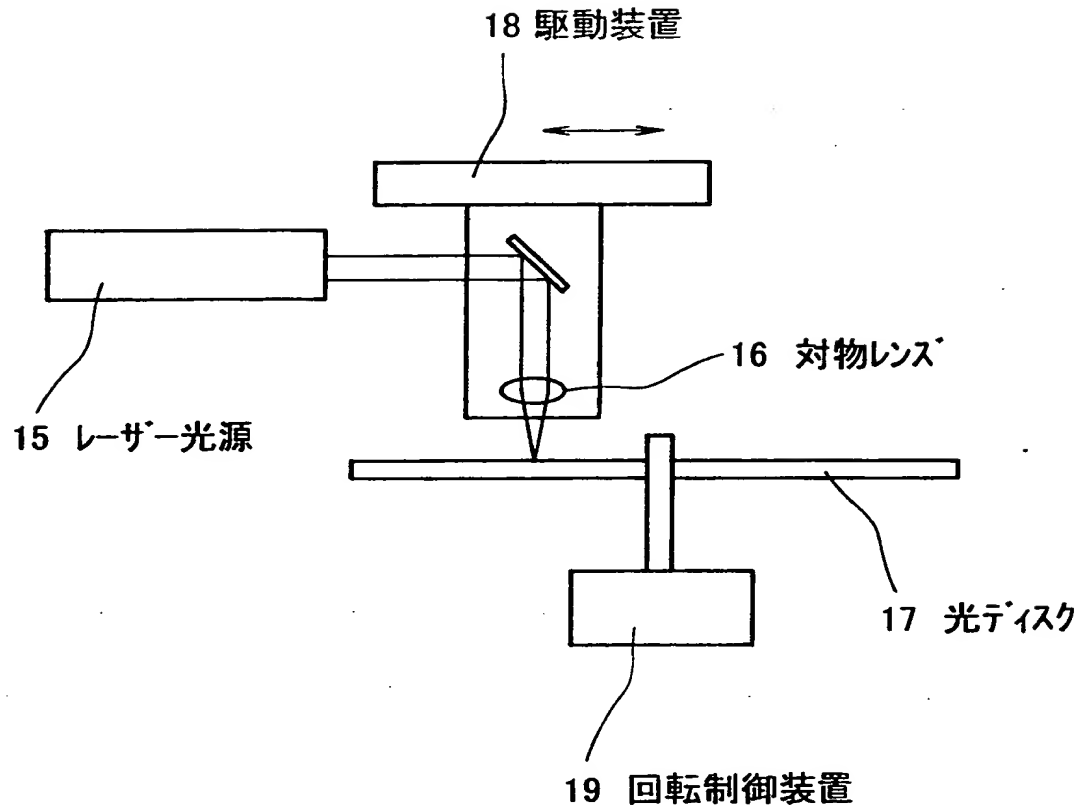


【図 6】

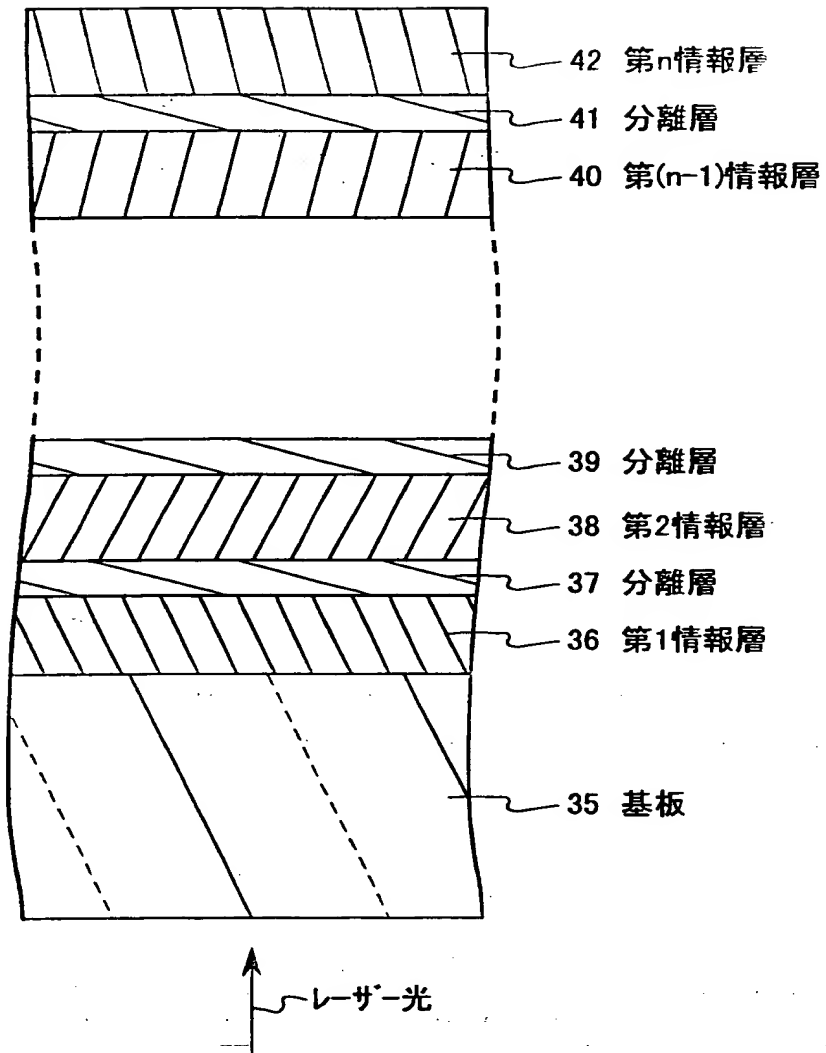




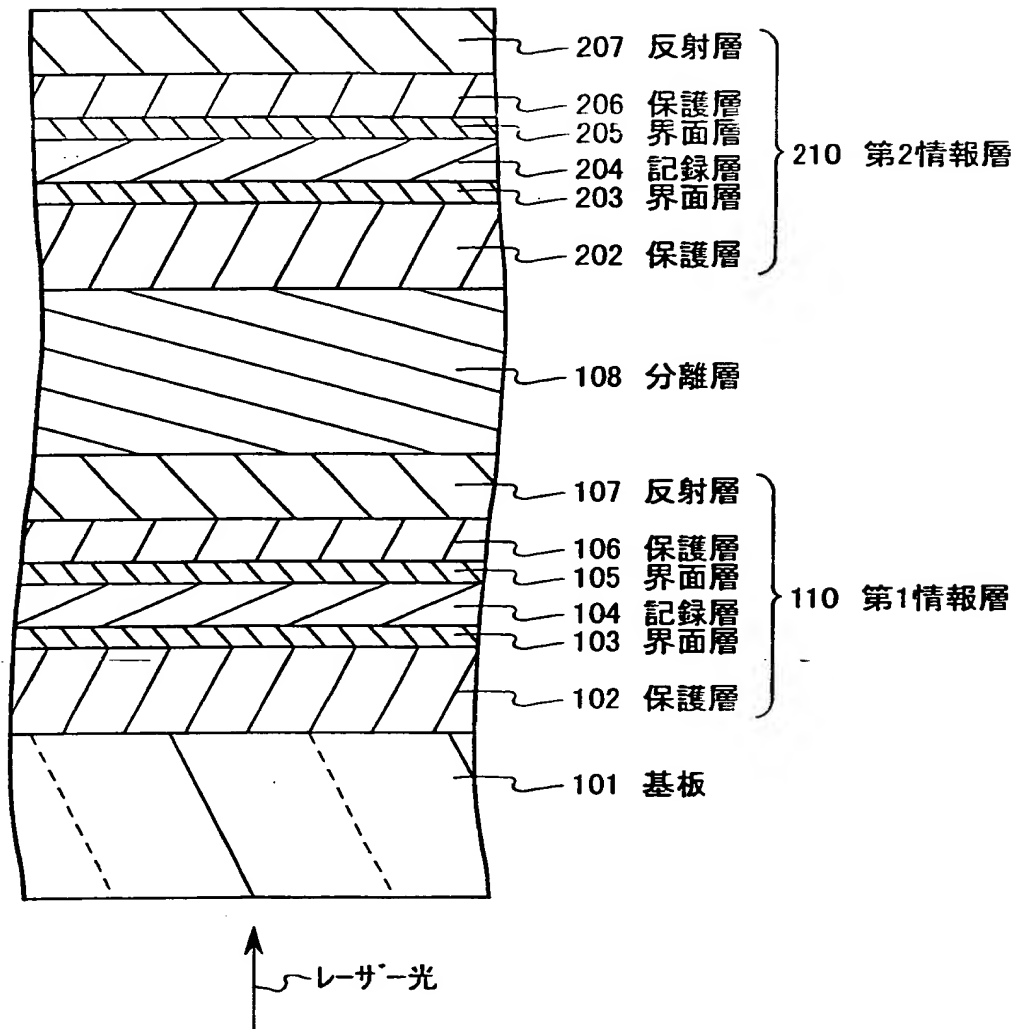
【図 7】



【図8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 青色波長域のレーザー光を用いたときに最適な記録特性を有する記録材料を用いた、いわゆる多層型の光学情報記録媒体を提供する。

【解決手段】 基板 1 0 1 上に、レーザー光の照射により結晶～アモルファス間を可逆変化する材料を主成分とする記録層 1 0 4 を含む情報層 1 1 0 を形成し、この材料のエネルギーギャップをアモルファス状態において 0. 9 ～ 2. 0 e V とする。3 0 0 ～ 4 5 0 n m の範囲に波長を有するレーザー光を照射したときに、情報層 1 1 0 における透過率を 3 0 % 以上とする。情報層 1 1 0 を透過したレーザー光は、別の情報層 2 1 0 に照射される。片面からレーザー光の照射により、複数の記録層 1 0 4 , 2 0 4 における情報の良好な記録再生が可能となる。

【選択図】 図 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
氏 名 松下電器産業株式会社

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**